

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 59-179112

(43)Date of publication of application : 11.10.1984

(51)Int.Cl.

B01D 13/04
B01D 53/22
C04B 21/00

(21)Application number : 58-053920

(71)Applicant : MITSUBISHI HEAVY IND LTD

(22)Date of filing : 31.03.1983

(72)Inventor : YOKOYAMA SHIGEO
TSUNEYOSHI KIKUJI
MORI KAZUTAKA

(54) MANUFACTURE OF POROUS MEMBRANE BODY

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a porous diaphragm having a small pore radius with a narrow distribution range and the excellent strength, heat resistance and gas separating performance by molding a mixture of metatitanic acid formed into sol, alumina sol and finely powdered silicic acid, drying and calcining.

CONSTITUTION: The 5W30wt% finely powdered silicic acid having 5W50 μ m mean particle size and 20W50wt% alumina sol. are preferably added to 100wt% titanium oxide. In this case, the finely powdered silicic acid is added to the metatitanic acid sol. and the alumina sol., stirred and calcined. Meanwhile, the alumina sol. can also be added after the metatitanic acid added with the finely powdered silicic acid beforehand is formed into sol. The porous membrane body is obtained by removing the water content from the above-mentioned sol. mixture, molding, drying and calcining. The calcination temp. in this case is regulated to $\leq 1,000^{\circ}\text{C}$. In this way, the porous membrane body, provided with pores having 100W200 μ m; pore radius which is suitable for gas separation, can be obtained.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑬ 日本国特許庁 (JP)

⑭ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭59—179112

⑮ Int. Cl.³
B 01 D 13/04
53/22
C 04 B 21/00

識別記号

庁内整理番号
A 7430—4D
Z 7917—4D
6977—4G

⑯ 公開 昭和59年(1984)10月11日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 6 頁)

⑭ 多孔質膜体の製造方法

22号三菱重工業株式会社広島研究所内

⑰ 特 願 昭58—53920

⑱ 発 明 者 森一剛

⑲ 出 願 昭58(1983)3月31日

広島市西区観音新町四丁目6番
22号三菱重工業株式会社広島研究所内

⑲ 発 明 者 横山成男

広島市西区観音新町四丁目6番
22号三菱重工業株式会社広島研究所内

⑳ 出 願 人 三菱重工業株式会社
東京都千代田区丸の内2丁目5番1号

㉑ 発 明 者 常吉紀久士

広島市西区観音新町四丁目6番

㉒ 復 代 理 人 弁理士 内田明 外1名

明 細 書

1. 発明の名称 多孔質膜体の製造方法

2. 特許請求の範囲

ゾル化したメタチタン酸とアルミナゾル及び微粒子ケイ酸の混合物を成形し、乾燥、焼成することを特徴とする多孔質膜体の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明はガスの分離等に使用する多孔質体の製造方法に関する。

金属粉末あるいはセラミック粉末を焼結したり又はフッ素樹脂等の有機合成樹脂粉末を圧縮成形して得た多孔質体を基材とした微小孔径、特に平均数10〜数100Åの超微細な孔を有する多孔質隔膜を用いて、例えばガス拡散法により気体を分離濃縮する場合、効率よく行うためには多孔質隔膜を可能な限り薄くすることが必要であるが、強度の点から極端に薄くすることはできない。又、このような場合には任意の形状に成形することは困難であつた。そこで、ガス拡散の妨害とならないよう孔径が大きく、

且充分の強度を有するようにある程度の厚みを有し、ガス透過性の高い多孔質体又は金網様のもので微細孔を有する薄い多孔質膜を補強し、多層構造とする方策等がとられている。

例えば多層構造の多孔質膜を管状とするためには各種の方法があるが、一般にはシート状の多層多孔質隔膜を円管状に成形加工し、端末をつき合せ溶接あるいは重ね合せ接合を行つている。しかし、多孔質体が金属のように柔軟性の高いものでは円管成形も可能であるが、セラミックのように柔軟性の無いものでは極めて困難である。又、多孔質金属では金属であつても多孔質体であるため空孔の存在により強度が無孔質体比べて低くなり、円管可能な曲率半径に限度があり、細い管状に成形することは極めて困難であつた。

このような難点を解決する方法として、多孔質支持管とその内側又は外側に配設したパイプ又は芯金とを同じ円状に保持して多孔質支持管とパイプ又は芯金とに振動を与えながら多孔質

支持管とパイプ又は芯金との間の空隙部に気体を噴出させて空隙部内に粉末を均一に充填し、空隙部内に充填した粉末を多孔質支持管に静圧成形により圧着し、多孔質支持管に粉末の圧着層を形成する管状多孔質膜の成形法が知られている(特開昭50-77410号公報)が、粉末を均一に充填すること及び非常に薄い膜を作製することなど実際には困難な点が多い。

本発明者等はガス分離等に使用する多孔質隔膜について上記のような問題点を克服するため以下の研究を行った。

まず、酸化チタン及びアルミナゾルの混合物に微粒子ケイ酸を均一分散し、水分の除去を行った後、押し出し成形機により膜体を成形し、乾燥、焼成する。

酸化チタン焼成品を多孔質膜体として用いることは既に知られており、多孔質膜体に重要な影響を与える細孔半径、比表面積、結晶形、機械的強度、耐熱性等はその製造方法や添加物質の有無、種類、量等によつて異なるため、従来

すれば細孔径の小さい多孔体を得ることができる。しかし、このように水酸化チタン又は酸化チタンを成形した後、乾燥、焼成する方法によれば焼成により酸化チタンの結晶が成長するため、細孔半径は数100Å以上となり、ガス分離に適当な細孔半径である100Å~200Åより大幅に大きくなるためガス分離用膜体としては好ましくない。

本発明者等は、かかる問題を微粒子ケイ酸を添加することにより基材となるアナターゼ型酸化チタンの熱安定性を高くして焼成時の結晶の成長を防ぎ、またアルミナゾルを添加することにより成形を容易とすると同時に、アナターゼ型酸化チタン成形体の酸化チタンの隙間に酸化チタンよりも更に小さいアルミナゾル(焼成により酸化アルミナとなる)を充填し成形体の細孔半径を小さくすることにより解決できる知見を得た。本方法によれば、ガス分離に適した細孔半径100~200Å程度の多孔質体を容易に得ることができる。

から種々の製造方法が提案されている。

例えば、四塩化チタンや硫酸チタンのようなチタン塩類を中和加水分解した後、生成した水酸化チタンを焼成して酸化チタンを形成させる方法によれば、加水分解によつて生成する水酸化チタンがオルソチタン酸となりやすく、従つてこれを焼成すればルチル型酸化チタンになりやすい。ルチル型酸化チタンは結晶の大きさが後出のアナターゼ型酸化チタンに比べて大きくなりやすく、これを膜体とする場合、細孔の大きさが大きくなるので好ましくない。

一方、チタン酸塩を熱加水分解すればメタチタン酸になりやすく、これを焼成すれば他の要因もあるがアナターゼ型酸化チタンとなる。アナターゼ型酸化チタンは、ルチル型酸化チタンに比べ結晶の大きさは小さく、これを膜体とする場合、細孔の大きさが小さくなるので好ましい。

多孔体の細孔径は構成結晶の大きさにより規定されるから、アナターゼ型酸化チタンを選択

また、水酸化チタン又は酸化チタンにシリカを添加して焼成する方法では組成の均一な混合物を得ることが困難であり、特にシリカを水酸化チタンに添加する場合には、水酸化チタンがゲル状であるためシリカを水酸化チタンに均一分散させることができず、細孔径は大きく、細孔分布の幅は広くなつてしまう。そのため、シリカはゾル化したメタチタン酸及びアルミナゾルの混合物に添加する必要がある。

本発明は、上記の種々の問題を解決するためになされたものであつて、微粒子ケイ酸が均一に酸化チタン及びアルミナゾル中に分散され、従つて細孔半径が小さく、細孔分布幅の狭い、強度及び耐熱性にすぐれたガス分離性能の高い多孔質隔膜を製造する方法を提供することを目的とする。

すなわち本発明は、ゾル化したメタチタン酸とアルミナゾル及び微粒子ケイ酸の混合物を成形し、乾燥、焼成することを特徴とする多孔質膜体の製造方法に関するものである。

本発明において用いる微粒子ケイ酸とは、ホワイトカーボンの別名でも知られており、比表面積が非常に大きい点の一つの特徴を有する。この微粒子ケイ酸は湿式法、乾式法いずれの方法によつて製造されたものでもよく、本発明においては通常の市販品を用いることができる。本発明において微粒子ケイ酸は平均粒径が5～30 μ mであるものが好ましい。微粒子ケイ酸の添加量は、酸化チタンに対し5～50重量%が膜の性質に悪影響が出ないので好ましい。

本発明で用いるアルミナゾルは、アルミニウム塩やアルミン酸塩を中和又は交換分解したり、あるいはアルミニウムアマルガムやアルミニウムアルコキシドを水又は水蒸気で加水分解する方法のどの方法で得たものでもよい。アルミナゾルの添加量は、酸化チタンに対し20～50重量%が膜の性質に悪影響が出ないので好ましい。

本発明の方法において、好ましくは上記のような微粒子ケイ酸をメタチタン酸ゾルとアルミナゾルに添加し攪拌混合後焼成するが、また、

必要に応じてメタチタン酸に微粒子ケイ酸を添加した後メタチタン酸をゾル化し、アルミナゾルを添加してもよい。メタチタン酸はゲル状であるためゾル化させることにより一層微粒子ケイ酸をメタチタン酸中に均一に分散させることができる。

メタチタン酸のゾル化の方法は特に制限されず、例えばメタチタン酸を水洗して硫酸根を大部分除去した後、塩酸又は硝酸を加えて一部又は全部をゾル化する。又は、特に水洗により硫酸根を除かない場合は、メタチタン酸に塩化バリウム、塩化ストロンチウム、塩化カルシウム等のアルカリ土類金属の塩化物、若しくは硝酸バリウム、硝酸ストロンチウム、硝酸カルシウム等のアルカリ土類金属の硝酸塩を添加しつつ、硫酸根を水不溶性のバリウム塩として固定しつつ、一部又は全部をゾル化する。

本発明による多孔質膜体は、上記ゾル混合物から水分を除去し、従来から知られている任意の方法、例えば押出成形法により成形した後、

乾燥、焼成を行う。この場合の焼成温度は1000℃以下、好ましくは900℃～500℃である。

このようにして本発明によれば、ガス分離に適した細孔半径100 \AA ～200 \AA の細孔を有する多孔質膜体を得ることができる。

尚、本発明において焼成の雰囲気は何ら制限されず、空気、燃焼ガス、不活性気体等のいずれであつてもよい。

以上のようにして本発明により得られる多孔質膜体は微粒子ケイ酸の存在によりメタチタン酸の焼成時に酸化チタンの結晶成長が抑制され、未成長のアナターゼ型結晶で留まつているため、得られる膜体の細孔径が小さい。また、アルミナゾルは成形時の流動性を高め、メタチタン酸とケイ酸の混合物の場合よりも更に細孔径を小さくする。こうして機械的強度及び耐熱性にすぐれ、ガス分離膜として優れた多孔質膜体を得ることができる。

以下に実施例を挙げて本発明を説明する。

実施例 1.

硫酸法による酸化チタンの製造工程より得られる硫酸チタンを熱加水分解してメタチタン酸を得、これを酸化チタン換算で1kgとり出し、これにアルミニウムイソプロピレートを加水分解して得たアルミナゾルを酸化アルミナ換算で400g混合した。次いで、市販微粒子ケイ酸（粒径25 μ m）200gを添加し、十分に攪拌混合した後、水分を除去し、押し出し成形機を使用して直径4mm、肉厚1mm、長さ30cmの管を成形した。

また比較のために微粒子ケイ酸を添加しないメタチタン酸とアルミナゾルだけの管も成形した。

成形した2種の管を100℃で12時間乾燥した後、800℃の温度で5時間焼成した。焼成によりメタチタン酸及びアルミナゾルは酸化チタン及び酸化アルミナとなつていた。

この焼成品をガス分離用膜体として使用するため水銀圧入法による細孔径分布の測定を行うと同時にガス分離試験を実施した。

第1図に水銀圧入法による細孔半径及び細孔容積測定結果を示す。第1図において横軸は細孔半径、縦軸は細孔容積である。また図中①は比較品の酸化チタン+酸化アルミニウムのデータであり、②は本発明品の酸化チタン+酸化アルミニウム+ケイ酸のデータである。

ケイ酸を添加した本発明品は平均細孔半径150Åで細孔分布のシャープな多孔体であるが、ケイ酸を添加しない比較品は平均細孔半径は560Åで細孔分布はブロードとなっている。

第2図にX線回折スペクトルを示す。第2図において横軸は回折角 2θ であり、縦軸は強度(任意スケール)である。図中③は比較品の酸化チタン+酸化アルミニウムのX線回折データであり、④は本発明品の酸化チタン+酸化アルミニウム+ケイ酸のデータである。本発明品の酸化チタン+酸化アルミニウム+ケイ酸のデータは、ピークの幅が広いので、酸化チタンの結晶形であるアナターゼ型結晶が未成長のままに留まっていることがわかる。比較品の酸化チタ

ン+酸化アルミニウムだけのデータは、ピークの幅が狭く、アナターゼの結晶がよく成長していることがわかる。

次に、これらの多孔質膜について、ガス分離試験装置を使用して水素50%、窒素50%の混合ガスについて入口側圧力5 kg/cm²、出口側圧力1 kg/cm²に設定し、ガス分離試験を実施したところ、多孔質膜を通過した後のガスのガス組成は本発明品の酸化チタン+酸化アルミニウム+ケイ酸の場合、水素67%、窒素33%であるのに対し、比較品の酸化チタン+酸化アルミニウムだけの場合には、水素54%、窒素46%で、本発明品の酸化チタン+酸化アルミニウム+ケイ酸の多孔質膜の場合に多く水素が透過していることが確認された。

また同一のガス分離試験装置を使用して水素50%、メタン50%の混合ガスについて入口側圧力5 kg/cm²、出口側圧力1 kg/cm²に設定し、ガス分離試験を実施したところ、本発明品の酸化チタン+酸化アルミニウム+ケイ酸の多孔質

膜の場合には、膜透過後のガス組成は水素65%、メタン35%であるのに対し、比較品の酸化チタン+酸化アルミニウムだけの多孔質膜の場合には、膜透過後のガス組成は水素52%、メタン48%であり、この場合にも本発明品の酸化チタン+酸化アルミニウム+ケイ酸の多孔質膜が多く水素を透過していることが確認された。

本実施例からも明らかなように本発明の多孔質膜の製造方法によれば、形状及び強度、更にガス分離性能においても優れた多孔質膜を得ることができる。

実施例2

実施例1において別の市販微粒子ケイ酸(粒径20 μ m)を用いた以外は実施例1と全く同様にして多孔質膜を製造した。

このようにして得た多孔質膜について、ガス分離試験装置を使用して水素50%、窒素50%の混合ガストについて入口側圧力5 kg/cm²、出口側圧力1 kg/cm²に設定し、ガス分離試験を

実施したところ、膜透過後のガス組成は水素70%、窒素30%となり、水素の選択的透過が認められた。

実施例3

四塩化チタン(酸化チタン換算で1000g)とアルミン酸ソーダ(酸化アルミニウム換算で200g)の混合溶液に実施例1と同じ市販微粒子ケイ酸100gを添加し、十分に攪拌混合した後、中和加水分解を行った。次に、押し出し成形機を使用して直径4mm、肉厚1mm、長さ50cmの管を成形した後、1000℃で12時間乾燥し、800℃において3時間焼成した。

また、比較のため同様の組成で熱加水分解したものについても同様に成形し、焼成した。

この焼成品をガス分離用膜体として使用するため、水銀圧入法による細孔径分布の測定を行うと同時に、ガス分離試験を実施した。

また、焼成体のX線回折結果によると、酸化チタンの結晶形は中和加水分解したものではルチル型、熱加水分解したものではアナターゼ型

であつた。

第3図に水銀圧入法による細孔半径及び細孔容積測定結果を示す。第3図において、横軸は細孔半径、縦軸は細孔容積である。図中⑤、⑥はそれぞれ中和加水分解して得た焼成体及び熱加水分解して得た焼成体の細孔分布を示す。ルチル型酸化チタンとなつた焼成体の細孔径は、アナターゼ型酸化チタン焼成体の細孔径よりも大きいことがわかる。

次に、多孔質膜について、ガス分離試験装置を使用して水素50%、窒素50%の混合ガスについて入口側圧力3 kg/cm²、出口側圧力1 kg/cm²に設定し、ガス分離試験を実施したところ、多孔質膜を通過した後のガス組成は、中和加水分解して得た焼成体の場合には水素58%、窒素42%であつたものが、熱加水分解して得た焼成体の場合には水素70%、窒素30%であつた。

本実施例から酸化チタンの結晶形がルチル型となると、アナターゼ型の場合に比べ結晶の大

きさが大きくなるため、細孔半径が大きくなり、ガス分離性能が悪くなることが判明した。

実施例4

硫酸法による酸化チタンの製造工程より得られる硫酸チタンを熱加水分解してメタチタン酸を得、これを酸化チタン換算で1 kgとり出し、これにアルミニウムイソプロピレートを加水分解して得たアルミナゾルを酸化アルミニウム換算で250 g混合した。次いで、実施例1と同じ市販微粒子ケイ酸100 gを添加し、十分に攪拌混合した後、押し出し成形機を使用して直径4 mm、肉厚1 mm、長さ50 cmの管を成形した。

また比較のためアルミナゾルを全く加えない管も成形した。

このように成形した2種の管を100℃で12時間乾燥した後、850℃の温度で3時間焼成した。この焼成品をガス分離用膜体として使用するため水銀圧入法による細孔径分布の測定を行うと同時に、ガス分離試験を実施した。

第4図に水銀圧入法による細孔半径及び細孔

容積測定結果を示す。第4図において、横軸は細孔半径、縦軸は細孔容積である。また図中⑦は本発明品の酸化チタン+酸化アルミニウム+ケイ酸のデータであり、⑧は比較品の酸化チタン+ケイ酸のデータである。比較品のアルミナゾル(酸化アルミニウム)を加えない場合には平均細孔半径260 Åであつたものが、本発明品のアルミナゾル(酸化アルミニウム)を加えることにより平均細孔半径150 Åへと小さくなり、又細孔分布はシャープになつていることがわかる。

次に2種の多孔質膜についてガス分離試験装置を使用して水素50%、窒素50%の混合ガスについて入口側圧力3 kg/cm²、出口側圧力1 kg/cm²に設定し、ガス分離試験を実施したところ、多孔質膜を通過した後のガス組成は本発明品の酸化チタン+酸化アルミニウム+ケイ酸の場合には水素69%、窒素31%であるのに対し、比較品の酸化チタン+ケイ酸の場合には水素60%、窒素40%となつた。

本実施例から多孔質体の細孔径を小さくするためアルミナゾルが有効であることがわかる。

4. 図面の簡単な説明

第1図、第3図、第4図は本発明の実施例で得られた多孔質膜体の細孔径分布及び細孔容積を示す図表である。

第2図は多孔質膜体のアナターゼ型酸化チタンについてケイ酸を添加した場合としない場合のX線回折パターンの違いを示す図表である。

復代理人 内 田 明
復代理人 萩 原 亮 一

